

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

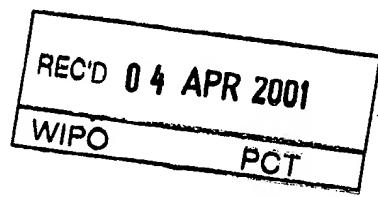
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 10 355.3 EP01/2498

Anmeldetag: 7. März 2000 4

Anmelder/Inhaber: Chemetall GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges
und Verwendung derart phosphatierten Metallteile

IPC: C 23 C 22/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon



PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges und Verwendung der derart phosphatierten Metallteile

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung sowie die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Metallteile.

Phosphatüberzüge werden in großem Umfang als Korrosionsschutzschichten, als Umformhilfe sowie als Haftgrund für Lacke und andere Beschichtungen eingesetzt. Wenn sie als Schutz für eine begrenzte Zeit insbesondere der Lagerung verwendet und dann z.B. lackiert werden, werden sie als Vorbehandlungsschicht vor dem Lackieren bezeichnet. Wenn auf den Phosphatüberzug jedoch keine Lackschicht und keine andersartige organische Beschichtung folgt, wird von Behandlung anstelle Vorbehandlung gesprochen. Diese Überzüge werden auch als Konversionsschichten bezeichnet, wenn mindestens ein Kation der metallischen Oberfläche, also der Oberfläche des Metallteils, herausgelöst und zum Schichtaufbau mitverwendet wird.

Unter den Beschichtungsverfahren haben die sogenannten Aufrockenverfahren ("no rinse processes") insbesondere für die sehr schnelle Beschichtung von kontinuierlich laufenden Bändern aus mindestens einem metallischen Werkstoff eine hohe Bedeutung. Diese Bänder können Bleche von geringer oder sehr großer Breite sein. Auf diese Bänder wird, ggf. nach geeigneter Reinigung bzw. Entfettung und nach Spülung mit Wasser oder einem wässrigen Medium sowie ggf. nach einer Aktivierung der metallischen Oberfläche, ein Phosphatüberzug durch Benetzung mit einer Phosphatierungslösung aufgebracht und aufgetrocknet. Ein Nachspülen nach dem Aufrocknen des Phosphatüberzugs könnte diesen beeinträchtigen, insbesondere wenn der Phosphatüberzug nicht oder nur teilweise kristallin ist.

EP-A-0 796 356 beschreibt ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen durch

M 24.00.01

Benetzen mit einer Nickel-, Mangan- und Phosphat-haltigen Lösung, die vorzugsweise auch bis zu 4 g/l Zinkionen enthalten kann, und durch Eintrocknen dieser Lösung.

- EP-A-0 774 016 lehrt ein Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit sauren zink- und phosphathaltigen Lösungen und Eintrocknen der Lösungen ohne Zwischenspülung, bei dem die eingesetzte Phosphatierungslösung einen Gehalt an Zinkionen von 2 bis 25 g/l aufweist. Als Beschleuniger wird u.a. H₂O₂ mit einem Gehalt von nur 20 bis 100 ppm empfohlen.
- 5 Nachteil dieser in diesen beiden Publikationen beschriebenen Verfahren ist, daß die derart erzeugten Phosphatschichten vorwiegend amorph sind und üblicherweise noch freie Phosphorsäure enthalten und daß daher bei der nachträglichen Benetzung mit einer wässrigen Flüssigkeit, die z.B. durch Aufspritzen oder Kondensation erscheinen kann, eine unbeabsichtigte Reaktion mit der freien 10 Phosphorsäure auftreten kann und zu lokalen Beeinträchtigungen wie z.B. Verfärbungen, Umkristallisationen und anderen Veränderungen der vorwiegend amorphen Phosphatschicht führen kann, welche sowohl visuell, als auch bezüglich eines nachfolgenden Prozeßschrittes stören können. Eine derartige Beeinträchtigung wie z.B. eine dunkle Schlierenbildung kann selbst nach dem Auftrag 15 eines Lackes immer noch sichtbar sein.
- 20

Aufgabe der Erfindung ist es, diesen Nachteil des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem das nachträgliche Kontaktieren mit einer wässrigen Flüssigkeit oder mit Feuchtigkeit keinen 25 Schaden verursacht und bei dem die gebildete Phosphatschicht mindestens die gleiche Qualität wie nach dem Stand der Technik aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Auftrocknen der Phos-

-3-

phatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung

- 26 bis 60 g/l Zinkionen,
- 0,5 bis 40 g/l Manganionen und
- 5 - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, enthält.

Ein hoher Gehalt an Zinkionen fördert insbesondere die Vermeidung eines Gehalts an freier Phosphorsäure in der erzeugten Phosphatschicht und fördert auch die Kristallinität der Phosphatschicht. Der Gehalt an Zinkionen beträgt vorzugsweise 28 bis 50 g/l Zinkionen, besonders bevorzugt 30 bis 48 g/l, ganz besonders bevorzugt 32 bis 46 g/l.

10 Ein höherer Gehalt an Manganionen wirkt sich auf die Qualität des Phosphatüberzuges positiv aus, vor allem auf die Lackhaftung und auf die Korrosionsbeständigkeit der anschließend lackierten Metallteile. Der Gehalt an Manganionen beträgt vorzugsweise 2,5 bis 30 g/l, besonders bevorzugt 5 bis 25 g/l und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 g/l.

15 Der Gehalt an Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, beträgt vorzugsweise 58 bis 280 g/l, ganz besonders bevorzugt 60 bis 260 g/l, insbesondere 72 bis 240 g/l.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst mit einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen, sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Auftrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, bei dem die Phosphatierungslösung

- 20 10 bis 60 g/l Zinkionen bzw. bei Zinkreichen Oberflächen vor der Benetzung 0 bis 60 g/l Zinkionen enthält,
- 0,5 bis 40 g/l Manganionen,
- 25 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, und
- 0,5 bis 120 g/l Peroxidionen, gerechnet als H₂O₂, und/oder

1 · 24 · 00 · 01

0,5 bis 50 g/l Polymere, Copolymere und/oder Crosspolymere enthält.

Der Zinkionengehalt beträgt vorzugsweise 18 bis 56 g/l, besonders bevorzugt 24 bis 52 g/l, ganz besonders bevorzugt 28 bis 46 g/l.

- 5 Der Manganionengehalt beträgt vorzugsweise 12 bis 30 g/l, besonders bevorzugt 14 bis 28 g/l, ganz besonders bevorzugt 15 bis 26 g/l.

Der Gehalt an Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, beträgt vorzugsweise 57 bis 278 g/l, ganz besonders bevorzugt 58 bis 258 g/l, insbesondere 70 bis 238 g/l.

- 10 Der Gehalt an Peroxidionen beträgt vorzugsweise 1 bis 110 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 100 g/l, ganz besonders bevorzugt 5 bis 85 g/l, insbesondere 10 bis 75 g/l. 0,5 g/l H₂O₂ entsprechen hierbei etwa 380 ppm.

15 Die Polymere, Copolymere und/oder Crosspolymere sind vorzugsweise solche der N-haltigen Heterocyclen, besonders bevorzugt der Vinylpyrrolidone. Der Gehalt an diesen Polymeren, Copolymeren und/oder Crosspolymeren in der Phosphatierungslösung beträgt vorzugsweise 1 bis 45 g/l, besonders bevorzugt 1,5 bis 42 g/l, ganz besonders bevorzugt 2 bis 40 g/l und noch stärker bevorzugt 2,5 bis 36 g/l. Hierbei ergeben 8,5 g/l in der Phosphatierungslösung einen Anteil in der Phosphatschicht von etwa 51 mg/m².

- 20 Die Phosphatierungslösung kann frei oder im wesentlichen frei von Nickel sein oder bis zu 20 g/l Nickelionen in der Phosphatierungslösung enthalten. Der Nickelgehalt richtet sich hierbei nach der Zielrichtung des eingesetzten erfindungsgemäßen Verfahrens. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung wird der Phosphatierungslösung kein Nickel zugegeben; falls dann dennoch ein Gehalt an Nickelionen in der Phosphatierungslösung auftreten sollte, ist dieser Gehalt üblicherweise durch Herauslösen von Nickel aus der metallischen Oberfläche der zu phosphatisierenden Metallteile sowie z.B. aus Rohrleitungen und Badbehältern, die aus einem Nickel-haltigen Werkstoff bestehen, bedingt. Der Vorteil von

im wesentlichen Nickel-freien Phosphatierungslösungen liegt in der weitgehenden oder gänzlichen Abwesenheit eines physiologisch und umwelttechnisch nicht unbedenklichen Elementes.

- Alternativ kann jedoch auch ein Gehalt an Nickelionen in der Phosphatierungslösung auftreten, der sich auf die Ausbildung und Qualität der erzeugten Phosphatüberzüge vorteilhaft auswirken kann. Dann beträgt der Gehalt an Nickelionen vorzugsweise 0,01 bis 18 g/l in der Phosphatierungslösung, besonders bevorzugt 0,03 bis 15 g/l, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 12 g/l, noch stärker bevorzugt 0,1 bis 10 g/l, bei Niedrigzinkverfahren insbesondere 0,2 bis 4 g/l oder vorzugsweise 0,25 bis 3 g/l.

Die Menge der Phosphatierungslösung, die auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird, kann im Bereich von 1 bis 12 ml/m², vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 10 ml/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 ml/m² liegen.

- Mit der Phosphatierungslösung kann eine Schicht mit einem Schichtgewicht - ermittelt an der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht - im Bereich von 0,2 bis 5 g/m² gebildet werden; vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 4 g/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 3 g/m², noch stärker bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2,5 g/m², insbesondere bei 0,6 bis 2 g/m².
- Die Phosphatierungslösung kann durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht werden. Die Technik des Aufbringens ist bekannt. Grundsätzlich ist jede Art des Aufbringens der Phosphatierungslösung möglich; bevorzugt sind jedoch die genannten Varianten des Applizierens. Das Abquetschen dient dem Aufbringen eines definierten Flüssigkeitsvolumens je Oberfläche des Metallteils und kann auch durch alternative Verfahren ersetzt sein; besonders bevorzugt ist das Aufwalzen z.B. mit einem "Chemcoater" oder einem "Roll-Coater".

H 24 · 03 · 01

Der mit der Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm kann auf der Oberfläche des Metallteils im Bereich von 40 und 120 °C bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet werden, insbesondere bei 50 bis 100 °C. Das Aufrocknen kann z.B. durch Blasen von heißer Luft oder durch Erwärmung mit Infrarotstrahlung erfolgen, wobei insbesondere mit der PMT-Methode (PMT = peak-metal-temperature; durch Messung der Temperatur des Metallteils geregelt) geregelt werden kann.

Die so ausgebildete Phosphatschicht kann folgende Zusammensetzung aufweisen:

10 - sie kann frei oder im wesentlichen frei von Nickel sein oder einen Gehalt von bis zu 10 Gew.-% Ni aufweisen und kann zusätzlich enthalten:

- 5 bis 50 Gew.-% Zn,
- 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P₂O₅,

Sie kann insbesondere 0,1 bis 3 oder 0,2 bis 2,5 Gew.-% Ni enthalten.

Sie kann insbesondere 10 bis 45 Gew.-% Zn, vorzugsweise 12 bis 42 Gew.-% Zn, besonders bevorzugt 16 bis 38 Gew.-% Zn enthalten.

20 Sie kann insbesondere 3,5 bis 13 Gew.-% Mn, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% enthalten, wobei die Schichtqualität bei einem höheren Mangangehalt in der Regel besser wird.

Sie kann vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% Phosphat, besonders bevorzugt 28 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% enthalten.

25 In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante werden die zu beschichtenden Metallteile erst mit einer ersten Phosphatierungslösung erfindungsgemäß beschichtet und anschließend werden die Metallteile nach dem Aufrocknen der

ersten Phosphatierungslösung mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt, wobei diese zweite Lösung

- frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 20 g/l Nickelionen enthält und
- 5 - 0 bis 20 g/l Zinkionen,
- 0 bis 5 g/l Manganionen,
- 5 bis 50 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅.

- Die Zusammensetzung der zweiten Phosphatierungslösung entspricht in den meisten Fällen einer grundsätzlich bekannten Phosphatierungslösung und auch das Verfahren zu ihrer Aufbringung ist üblicherweise bekannt, wobei diese zweite Lösung in der Regel nicht aufgetrocknet wird. Während die erste Phosphatschicht vorzugsweise in einer Band-Anlage aufgebracht wird, kann die zweite Phosphatschicht z.B. im Automobilwerk oder bei einem Gerätehersteller aufgebracht werden.
- 15 Die Metalleile können vor der Benetzung mit der ersten und/oder mit der zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder einer Aktivierungssuspension benetzt werden. Durch eine derartige Aktivierung wird die Oberfläche mit Kristallkeimen versehen, die die nachfolgende Phosphatierung und die Ausbildung feinkristalliner dichter Phosphatschichten begünstigt. Hierbei kann vorteilhaft eine wässrige Aktivierungslösung/-suspension mit einem Gehalt an kolloidal verteiltm Titanphosphat gewählt werden.
- 20

- 25 Die erste und/oder zweite Phosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorteilhafterweise Ionen vom Bor, Eisen, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid und/oder komplexem Fluorid, mindestens eine wasserlösliche Erdalkaliverbindung, und/oder organische Komplexbildner wie z.B. Citronensäure enthalten. Insbesondere kann die erste Phosphatierungslösung 0,5 bis 50 mg/l Kupferionen enthalten, die zweite einen Gehalt von 0,1 bis 20 mg/l Kupferionen. Die Kupferionen beschleunigen die Ausbildung der Phosphatschicht und fördern deren Qualität.

Die erste und/oder zweite Phosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorzugsweise frei oder im wesentlichen frei von Ionen von Blei, Cadmium, Chrom, Chlorid und/oder Cyanid, da diese Stoffe nicht ausreichend umweltverträglich sind und/oder den Phosphatisierungsprozeß beeinträchtigen sowie die Qualität der Phosphatschicht herabsetzen können.

- 5 Die erste und/oder die zweite Phosphatierungslösung kann insbesondere so eingestellt werden, daß das Verhältnis der Summe der Kationen zu Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 8 liegt. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1 : 1,2 bis 1 : 7 und besonders bevorzugt im Bereich 10 von 1 : 1,5 bis 1 : 5. Es ist in vielen Fällen vorteilhaft, mit einem Anteil an freier Phosphorsäure in der Phosphatierungslösung zu arbeiten, damit eine Reaktion mit der metallischen Oberfläche erfolgen kann; dadurch werden Metallionen aus der metallischen Oberfläche herausgelöst, die wiederum mit den ungebundenen Phosphationen reagieren, um unlösliches Phosphat zu bilden.
- 15 Bei der ersten und/oder zweiten Phosphatierungslösung kann der S-Wert als Verhältnis der Freien Säure zur Gesamtgehalt der Phosphationen im Bereich von 0,03 und 0,6 liegen. Dieser S-Wert-Bereich entspricht dann etwa dem pH-Wert-Bereich von 1 bis 4. Vorzugsweise liegt der pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 3 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,7 bis 2,8. Für die zweite Phosphatierungslösung beträgt der S-Wert bevorzugt 0,03 bis 0,2.

20 Zur Bestimmung der Freien Säure wird 1 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit destilliertem Wasser, ggf. unter Zusatz von $K_3(Co(CN)_6)$ oder von $K_4(Fe(CN)_6)$ zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Um- 25 schlag von rosa nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien Säure.

Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der Freien Säure durch den Wert des Gesamtgehaltes an Phosphationen. Hierbei wird der Gesamtgehalt an Phosphationen dadurch bestimmt, daß im Anschluß an die Ermitt-

lung der Freien Säure die Titrationslösung nach Zugabe von 20 ml 30-%-iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rot mit 0,1 M NaOH titriert wird. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml zwischen dem Umschlag mit Dimethylgelb und dem Umschlag mit 5 Phenolphthalein ergibt den Gesamtgehalt an Phosphat-Ionen (Vergleiche W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300ff).

Die erste und/oder die zweite Phosphatierungslösung kann mindestens einen Beschleuniger enthalten. Grundsätzlich sind alle Beschleuniger einsetzbar. Vorzugsweise ist in der Phosphatierungslösung ein Beschleuniger wie ein Peroxid, eine Substanz auf Basis Nitroguanidin oder auf Basis Hydroxylamin, ein Chlorat, ein Nitrat und/oder eine organische Nitroverbindung wie Paranitrotoluolsulfonsäure enthalten. Besonders bevorzugt ist hierbei ein Gehalt an H₂O₂, da hiermit eine rückstandsfreie Beschleunigung möglich ist, da nur Wasser und Sauerstoff übrigbleiben. Die erste und/oder die zweite Phosphatierungslösung kann vorteilhafterweise einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise H₂O₂, in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 100 g/l enthalten, vorzugsweise von 5 bis 90 g/l, insbesondere von 10 bis 80 g/l, gerechnet als H₂O₂. Vor allem durch den hohen Gehalt an H₂O₂ ist es bei den üblicherweise hohen Geschwindigkeiten in der Band-Anlage 10 möglich, aufgrund der Beschleunigung im Naßfilm und bei der Trocknung sowie aller dabei auftretenden chemischen Reaktionen, um innerhalb weniger Sekunden dennoch eine entsprechende Durchreaktion zu erzielen. Dies wirkt sich insbesondere bei diesen Hochzinkverfahren sehr vorteilhaft auf die Schichtqualität 15 aus.

20 Die erste und/oder zweite Phosphatierungslösung kann bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C aufgebracht werden. Vorzugsweise wird bei der ersten Phosphatierungslösung bei Raumtemperatur oder bei einer geringfügig höheren Temperatur gearbeitet; nur in Sonderfällen werden die Metallteile und/oder ggf. auch die Phosphatierungslösung auf eine etwas erhöhte Temperatur erhitzt, beispielsweise, um das Aufrocknen der aufgebrachten Lösung zu beschleunigen.

25

Das Öl muß für eine nachfolgende Lackierung entfernt werden, während es bei anderen Verfahrensgängen entfernt werden kann.

Die mit einer ersten und/oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung 5 und/oder mit einer Klebstoffsicht beschichtet beschichtet und ggf. danach umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Teilen zusammengeklebt und/oder geschweißt werden können. Es sind heute die unterschiedlichsten organischen Beschichtungen bekannt bzw. auf einer Phosphatschicht einsetzbar. Hierbei fallen nicht alle organischen Beschichtungen unter die Definition von Lacken. Die mit einer ersten und/oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können entweder vor oder erst nach 10 dem Umformen und/oder Montieren mit einer Beschichtung versehen werden.

Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können in einer sogenannten Band-Anlage bei Bedarf beölt bzw. bei Bedarf entfettet und/oder gereinigt 15 werden, bevor sie anschließend in einer Lackieranlage beschichtet werden.

Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Geräteverkleidungen bei Bedarf beölt, bei Bedarf umgeformt bzw. bei Bedarf entfettet und/oder gereinigt werden, bevor sie anschließend - falls gewünscht - in einer Lackieranlage beschichtet werden.

20 Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Automobilen beölt und umgeformt werden, wobei dann mehrere Metallteile zusammengeschweißt, zusammengeklebt bzw. anderweitig verbunden werden und anschließend die montierten Teile entfettet und/oder gereinigt werden können, bevor sie anschließend in einer Lackieranlage beschichtet werden 25 können.

Die erfindungsgemäß beschichteten Metallteile können als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung - insbesondere vor der Lackierung - bzw. als vorbehan-

Auch ein Mix aus verschiedenen Materialien wie z.B. Metallteilen aus einem unbeschichteten Stahl und vorphosphatierten Metallteilen kann mit einem erfundungsgemäßen Verfahren problemlos gleichzeitig nebeneinander beschichtet werden.

- 5 Bei vormontierten oder montierten Metallteilen kann mit der Vorphosphatierung in Hohlräumen auch ohne Auftrag eines Lackes ein besserer Korrosionsschutz als nach dem zitierten Stand der Technik erzielt werden.

Beispiele

- Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Blechtafeln aus elektrolytisch und parallel hierzu aus schmelztauchverzinktem Stahlband würden wie folgt behandelt:

Blechabmessungen: 105 x 190 x 0,7 mm.

- Zunächst erfolgte eine Spritzreinigung in einem alkalischen Reinigerbad, danach 15 ein kurzes dreimaliges Spülen mit Wasser. Nach dem Spülvorgang wurden die Blechtafeln durch Tauchen in eine Titanphosphat-haltige Aktivierungslösung mit anschließendem Abquetschen des Flüssigkeitsfilms für die erfundungsgemäße Applikation der Phosphatierungslösung vorbereitet. Die Phosphatierungslösung wurde mittels eines Rollcoaters aufgetragen. Nach der Applikation der Phosphatierungslösung wurden die Bleche 30 sec bei 180 °C in einem Ofen getrocknet (PMT = 80 °C). Das resultierende Schichtgewicht des eingetrockneten Flüssigkeitsfilms betrug 1,5 g/m².

Im folgenden die Behandlungsfolge kurz dargestellt:

- Reinigen : Mit Gardoclean® 338, 8 g/l, 60 °C, 10 sec Spritzen
25 Spülen : Mit Kaltwasser, 10 sec Tauchen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Mn	75,2	74,2	48,9	44,0	75,6	44,1	45,6
Ni	27,6	0,0	18,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Polymer	0,0	0,0	0,0	27,1	0,0	54,3	175,4
P ₂ O ₅	679,2	670,2	451,8	402,4	683,0	403,1	416,6
NO ₃	0,0	0,0	189,8	0,0	0,0	0,0	0,0

Das Schichtgewicht der Vorphosphatierung beträgt 1,2 bis 1,8 g/m².

- Die vrophosphatierten Probebleche wurden in einer Versuchsreihe unmittelbar danach lackiert und ergaben bei den üblichen Automobil-lackprüfungen wie z.B. Gitterschnittprüfung nach Naßlagerung, VDA-Klima-Wechseltest usw. auch bei nickelfreien Beschichtungen die gleich guten Ergebnisse wie bei den Probeblechen, die zweimal erfindungsgemäß phosphatiert und anschließend lackiert wurden.
- Außerdem war es überraschend, daß diese erfindungsgemäß beschichteten Probebleche - auch wenn sienickelfrei angewandt wurden - gleich gute Ergebnisse im Vergleich zu einer herkömmlichen Trikation-Automobil-Phosphatierung mit einer NiMn-modifizierten Niedrigzinkphosphatierung lieferten, da hervorragende Ergebnisse mit der letztgenannten Phosphatierung bisher nur mit einem gewissen Nickelgehalt erreicht wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufflocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung
 - 26 bis 60 g/l Zinkionen,
 - 0,5 bis 40 g/l Manganionen und
 - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, enthält.
2. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufflocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung
 - 10 bis 60 g/l Zinkionen bzw. bei Zink-reichen Oberflächen vor der Benetzung 0 bis 60 g/l Zinkionen enthält,
 - 0,5 bis 40 g/l Manganionen,
 - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅,
 - 0,5 bis 120 g/l Peroxidionen, gerechnet als H₂O₂, und/oder
 - 0,5 bis 50 g/l Polymere, Copolymeren und/oder Crosspolymere enthält.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel und bis zu 20 g/l Nickelionen enthält.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung Polymere, Copolymeren und/oder Crosspolymere, insbesondere von N-haltigen Heterocyclen, vorzugsweise der Vinylpyrrolidone, enthält.

M -17- 00-01

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phosphatierungslösung eingesetzt wird, bei der das Verhältnis der Summe der Kationen zu den Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 8 liegt.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 12 ml/m² auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Phosphatierungslösung eine Schicht mit einem Schichtgewicht der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht im Bereich von 0,2 bis 5 g/m² gebildet wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Metallteils bei Temperaturen im Bereich von 40 und 120 °C bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phosphatschicht ausgebildet wird mit folgender Zusammensetzung:
 - frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% Ni,
 - 5 bis 40 Gew.-% Zn,
 - 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und

20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P₂O₅.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile nach dem Auf trocknen einer ersten Phosphatierungslösung entsprechend mindestens einem der vorstehenden Ansprüche mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt werden, wobei die zweite Lösung

5

10

- frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 20 g/l Nickelionen in der Phosphatierungslösung enthält und bis 20 g/l Zinkionen,
- 0 bis 5 g/l Manganionen und
- 5 bis 50 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅.

15

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile vor der Benetzung mit der ersten und/oder zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder Aktivierungssuspension benetzt werden.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Phosphatierungslösung 0,5 bis 50 mg/l Kupferionen bzw. die ggf. eingesetzte zweite Phosphatierungslösung 0,1 bis 20 mg/l Kupferionen enthält.

20

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste und/oder zweite Phosphatierungslösung eingesetzt wird, bei der der S-Wert als Verhältnis der freien Säure zum Gesamtgehalt der Phosphationen im Bereich von 0,03 und 0,6 liegt.

25

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder zweite Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger wie ein Peroxid, eine Substanz auf Basis Nitroguanidin, auf Basis Nitrobenzolsulfonsäure oder auf Basis Hydroxylamin, ein Chlorat, ein

Nitrat oder eine organische Nitroverbindung wie z.B. Paranitrotoluolsulfonsäure enthält.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder zweite Phosphatierungslösung einen Peroxidzusatz, vorzugsweise H₂O₂, in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 100 g/l enthält, gerechnet als H₂O₂.
- 5 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und/oder zweite Phosphatierungslösung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C aufgebracht wird.
- 10 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß direkt auf eine Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufgebracht wird, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen.
- 15 19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die auf dem Metallteil aufgetrocknete erste und/oder zweite Phosphatschicht mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere einem Umformöl oder Korrosionsschutzöl und/oder einem Schmierstoff, benetzt wird.
- 20 20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine evtl. vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage von bzw. aus der ersten oder zweiten Phosphatschicht entfernt wird.
- 25 21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten und/oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung und/oder mit einer Klebstoffschicht beschichtet und ggf. umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Teilen zusammengeklebt, zusammengeschweißt und/oder anderweitig miteinander verbunden werden können.

-20-

22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten und/oder zweiten aufgebrachten Phosphatschicht versehenen Metallteile entweder vor oder erst nach dem Umformen und/oder Montieren mit einer Beschichtung entsprechend Anspruch 21 beschichtet werden.

23. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 beschichteten Metallteile als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung insbesondere vor der Lackierung bzw. als vorbehandelte Metallteile insbesondere für die Automobilindustrie vor allem vor der Lackierung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch beschichtet, mit einer Klebstoffschicht beschichtet, umgeformt, montiert und/oder zusammengeschweißt werden.

24. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 beschichteten Metallteile für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen.

M - 21 - 00 - 01

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässerigen, sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung,

5 meistens ohne Nachspülen, bei dem die Phosphatierungslösung

- 26 bis 60 g/l Zinkionen,
- 0,5 bis 40 g/l Manganionen und
- bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüber-

10 zügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässerigen, sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung

- 10 bis 60 g/l Zinkionen,
- 0,5 bis 40 g/l Manganionen,
- 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, und
- bis 120 g/l Peroxidionen, gerechnet als H₂O₂, und/oder 0,5 bis 50 g/l Polymere, Copolymeren und/oder Crosspolymere enthält.

THIS PAGE BLANK (USPTO)